

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04057817  
PUBLICATION DATE : 25-02-92

APPLICATION DATE : 28-06-90  
APPLICATION NUMBER : 02170880

APPLICANT : T & K TOUKA:KK;

INVENTOR : KOBAYASHI AKIO;

INT.CL. : C08G 18/67 C03C 25/02 C08F299/06 C09D175/16

TITLE : ULTRAVIOLET-CURABLE COLORANT COMPOSITION FOR OPTICAL FIBER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an ultraviolet-curable colorant composition for optical fibers having a suitable modulus by using a urethane (meth)acrylate obtained by reacting a bisphenol A or A/alkylene oxide adduct with a diisocyanate and a hydroxylated (meth)acrylate compound.

CONSTITUTION: This composition contains a (meth)acrylate prepared by reacting a bisphenol A or F/alkylene oxide adduct with a diisocyanate and a hydroxylated (meth)acrylate compound. This urethane (meth)acrylate is contained in an amount of usually about 5-80 wt.% in the colorant composition. This composition contains an ultraviolet-curable resin and a coloring pigment, a photopolymerization initiator, etc., in addition to the above urethane (meth) acrylate.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-57817

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 18/67  
C 03 C 25/02  
C 08 F 299/06  
C 09 D 175/16

識別記号

NFA  
B  
MRX  
PHU

庁内整理番号

7602-4J  
7821-4G  
6917-4J  
7038-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)2月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバ用紫外線硬化性着色組成物

⑯ 特 願 平2-170880

⑰ 出 願 平2(1990)6月28日

⑱ 発 明 者 大 高 亨 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 五 十 嵐 勝 利 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 大 島 繁 東京都板橋区泉町20番4号 東華色素化学工業株式会社内

㉑ 発 明 者 小 林 昭 雄 東京都板橋区泉町20番4号 東華色素化学工業株式会社内

㉒ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉓ 出 願 人 東華色素化学工業株式会社 東京都板橋区泉町20番4号

㉔ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

光ファイバ用紫外線硬化性着色組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a)ビスフェノールA又はビスフェノールFの  
アルキレンオキシサイド付加物

(b)ジイソシアネート及び

(c)ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート  
化合物

を反応させてなるウレタン(メタ)アクリレート  
を含有することを特徴とする光ファイバ  
用紫外線硬化性着色組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、光ファイバ用紫外線硬化性着色組成  
物に関する。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

一般に、光ファイバは石英ファイバの回りに柔  
らかいプライマリーコーティングが施され、その  
回りに硬いセカンダリーコーティングが施され、

さらにその回りに識別を容易とするため、着色材  
(インク)がコーティングされている。従来、こ  
の着色材としては、熱硬化型又は溶剤乾燥型のも  
のが使用されているが、これらは硬化又は乾燥に  
時間がかかるという問題を有しており、これが光  
ファイバの生産性低下の原因となっていた。

このため、最近では硬化速度が比較的高い紫外  
線硬化性樹脂が、光ファイバ用着色材として注目  
されている。このような紫外線硬化性樹脂として  
は、エポキシアクリレート樹脂、ポリエステルア  
クリレート樹脂などのアクリレートオリゴマーと、  
単官能及び多官能光重合性モノマーから成るもの  
が使用されている。しかしながら、これらの着色  
材は、硬化後における弾性率が大きくなるため応  
力がかかり、光ファイバの伝送ロスが増大してし  
まい、光ファイバ用としての伝送特性を十分満足  
できるものではなかった。

従って、本発明の目的は、光ファイバの着色材  
として適切な弾性率を有する光ファイバ用紫外線  
硬化性着色組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、

(a)ビスフェノールA又はビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物

(b)ジイソシアネート及び

(c)ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート化合物

を反応させてなるウレタン(メタ)アクリレート含有することを特徴とする光ファイバ用紫外線硬化性着色組成物を提供するものである。

本発明に用いられる(a)成分のビスフェノールA(2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン)又はビスフェノールF(ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン)のアルキレンオキサイド付加物としては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の付加物が挙げられる。これらのアルキレンオキサイドの付加モル数としては、ビスフェノールA又はビスフェノールF 1モル当り1~15モルが好ましく、この範囲を超えると硬化後の耐水性が悪く

なる傾向がある。

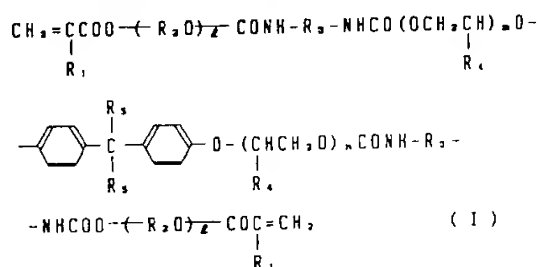
(b)成分のジイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート(水添MDI)、イソフロロンジイソシアネート(IPDI)等が挙げられる。

(c)成分のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのうち、得られる着色組成物の硬化速度向上の点から、特にメタアクリレート化合物よりもアクリレート化合物が好ましい。

これら(a)~(c)を反応させる方法としては、例えば触媒の存在下、通常20~60℃で①(b)成分、(a)成分、(c)成分又は(b)成分、(c)成分、(a)成分の順序で添加させる方法、②(a)、(b)両成分を反応させた後(c)成分を添加する方法、③(a)、(b)、(c)各成分を同時に反応させる方法等が挙げられる。触媒として

は、例えばトリエチルアミン等の3級アミン化合物、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物等が挙げられる。このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレートは、例えば次の一般式

(I)で表わされるものである。



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_5$ は、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}_2$ は炭素数1~6のアルキレン基を示し、 $\text{R}_3$ はジイソシアネート残基を示し、 $\text{R}_4$ は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $l$ は1~10、 $m$ 及び $n$ は1~30の整数を示す)

一般式(I)中、 $\text{R}_2$ で示される炭素数1~6のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチ

レン基、ヘキサメチレン基などが挙げられる。また、 $l$ は1~10の整数であるが、特に1~4が好ましく、 $m$ 及び $n$ は1~30の整数であるが特に1~15が好ましい。

一般式(I)で表わされるウレタン(メタ)アクリレートは、エチレンオキサイド(又はプロピレンオキサイド若しくはブチレンオキサイド)変性ビスフェノールF(又はA)ウレタン(メタ)アクリレートであり、これらの市販品としては、例えばNKエステルU-1301A(新中村化学製)、NKエステルU-701A(新中村化学製)、NKエステルU-401A(新中村化学製)、NKエステルU-601BA(新中村化学製)、NKエステルU-1001BA(新中村化学製)等が挙げられる。これらウレタン(メタ)アクリレートは、着色組成物中に通常5~80重量%(以下、単に「%」で示す)、好ましくは5~70%配合することができる。この範囲を超えると粘度が高くなり、作業性が悪くなることがある。

本発明の光ファイバ用紫外線硬化性着色組成物

には、前記ウレタン(メタ)アクリレート以外に、各種の紫外線硬化性樹脂を併用することができる。かかる紫外線硬化性樹脂としては、例えば各種エポキシアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂等のアクリレートオリゴマーと、ネオペンチルグリコールアクリレート、N-ビニルピロリドン、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のエチレン性不飽和基を有する単官能及び多官能モノマーから成るもの等が挙げられる。これらの樹脂は、着色組成物中に通常0~90%、好ましくは20~80%配合することができる。

また、本発明の紫外線硬化性着色組成物には、着色顔料、光重合開始剤等を配合する。

着色顔料としては、例えばカーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、多環式顔料等が挙げられる。これら着色顔料を、着色組成物中に通常0.1~50%、好ましくは2~10%配合することができる。

光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベ

ンジル、ベンゾインエチルエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、4-クロロベンゾフェノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、アセトフェノンジエチルケタール、ベンゾインエチルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシアセトフェノン、クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ユベクリ

ルP36(UCB社製高分子量ベンゾフェノン)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキソイド等のラジカル系光重合開始剤、2,5-ジエトキシ-4-(p-トリルメルカプト)ベンゼンジアゾニウムPF<sub>6</sub><sup>-</sup>、2,4,6-トリクロロベンゼンジアゾニウムPF<sub>6</sub><sup>-</sup>、4-ジメチルアミノナフタレンジアゾニウムPF<sub>6</sub><sup>-</sup>、シクロペンタジエニルフェロセニウムPF<sub>6</sub><sup>-</sup>等のイオン系光重合開始剤等が挙げられる。これら光重合開始剤は、着色組成物中に通常0.5~20%、好ましくは3~10%配合することができる。

さらに、本発明の光ファイバ用紫外線硬化性着色組成物には、必要に応じて光増感剤、保存安定剤、レベリング剤又は紫外線吸収剤であるn-ブチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、S-ベンジリソチウロニウム-R-トリエンスルホネート、トリエチルアミン、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキノンモノメチルエーテル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチ

ルフェノール等を、本発明の効果を損わない範囲で配合することができる。

本発明の光ファイバ用紫外線硬化性着色組成物は、上記各成分を常法により混合して製造することができ、これを光ファイバのセカンダリーコーティングの上層に塗布後、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等により紫外線を照射して硬化せしめれば光ファイバを着色コーティングすることができる。

#### [実施例]

次に、実施例を挙げ、本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1~3、比較例1~3

第1表に示す組成の成分をそれぞれ配合し、着色組成物(インキビヒクル)を調製し、各着色組成物の発色状態を評価した。各着色組成物を硬化させ、その弾性率について評価した。結果を第1表に示す。

<弾性率>

着色組成物の塗膜に80W/cmの高圧水銀灯を用いて、0.5J/cmの紫外線を照射し、厚さ15μmの硬化シートを作成し、この硬化シートの20℃及び-40℃における弾性率を測定した(JIS K 7113「プラスチックの引張り試験方法」に順拠)。尚、弾性率は低い方が光ファイバの伝送特性に与える影響が小さく好ましい。

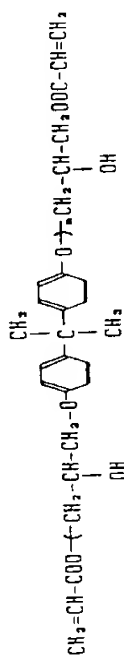
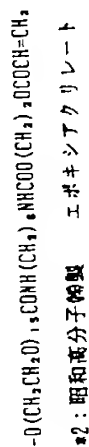
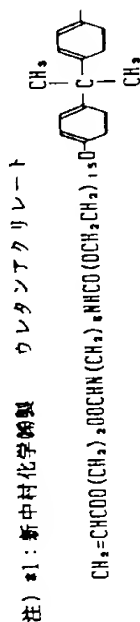
<発色状態>

樹脂の顔料に対するぬれ性を目視で評価した。ぬれ性の良いものを良、悪いものを不良とした。

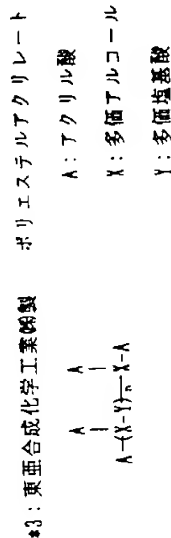
以下余白

表1

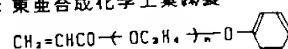
成分(重量部)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
U-1301A**	60	60	30			
SP-1509**			30	60		
W-4060**					60	
W-101**						30
SA-1002**						30
MPGDA**	40	40	40	40	40	40
イルガキュア907**	5	5	5	5	5	5
フタロシアニンブルーZC104**	6		6	6	6	6
カーミンPSB**		6				
弾性率	28	31	45	93	84	48
(kg/cm <sup>2</sup> )			170	335	280	199
発色状態(ぬれ性)	良	良	良	良	良	不良



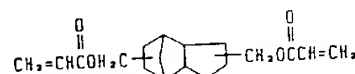
n = 1 ~ 3



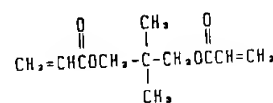
\*4: 東亜合成化学工業精製



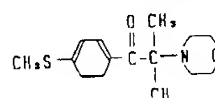
\*5: 三菱油化ファイン精製



\*6: 日本化薬精製



\*7: チバガイキー社製光重合開始剤



\*8: 大日精化製 青色顔料

\*9: 山陽色素製 赤色顔料

第1表から明らかなように、本発明の光ファイバ用紫外線硬化性着色組成物は、比較例のものに比べ硬化後シートの弾性率が低いものであった。

〔発明の効果〕

本発明の光ファイバ用紫外線硬化性着色組成物は、紫外線の照射により硬化し、硬化後は常温及び低温における弾性率が小さく、光ファイバの伝送損失を小さいものとすることができ、光ファイバ用着色材として極めて有用なものである。

以 上

出願人 日本合成ゴム株式会社

出願人 東華色素化学工業株式会社

代理人 弁理士 有 賀 三 幸



弁理士 高 野 登志雄



弁理士 中 嶋 俊 夫

